

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11B 5/00, C08B 37/00, A61K 7/00, 47/48	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/36972 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Oktober 1997 (09.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01581 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 1997 (27.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 12 658.4 29. März 1996 (29.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIMMER, Thomas [DE/DE]; Frühlingsstrasse 5, D-84533 Markt (DE). REGIERT, Marlies [DE/DE]; Seitzstrasse 19, D-80538 München (DE). MOLDENHAUER, Jens-Peter [DE/DE]; Von-Baeyer-Strasse 14, D-84489 Burghausen (DE). (74) Anwälte: POTTEN, Holger usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR STABILISING AND DISPERSING VEGETABLE OILS WHICH CONTAIN POLYUNSATURATED FATTY ACID RADICALS BY MEANS OF γ -CYCLODEXTRIN (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG UND DISPERGIERUNG VON PFLANZENÖLEN, DIE MEHRFACH UNGESÄTTIGTE FETTSÄURERESTE ENTHALTEN, MITTELS γ -CYCLODEXTRIN (57) Abstract <p>A process is disclosed for stabilising and dispersing vegetable oils which contain polyunsaturated fatty acid radicals by means of γ-cyclodextrin, as well as the thus obtained complexes and their use. In this process for stabilising vegetable oils having a high proportion of triacylglycerines and containing polyunsaturated fatty acids, cyclodextrin is mixed with vegetable oil and so a cyclodextrin/vegetable oil complex is formed. This process is characterised in that γ-cyclodextrin is used to form complexes with vegetable oils.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Stabilisierung von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren, bei dem Cyclodextrin mit Pflanzenöl gemischt wird und so ein CD/Pflanzenöl Komplex gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß γ-Cyclodextrin zum Komplexieren der Pflanzenöle eingesetzt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG UND DISPERGIERUNG VON PFLANZENÖLEN, DIE MEHRFACH UNGESÄTTIGTE FETTSÄURERESTE ENTHALTEN, MITTELS GAMMA-CYCLODEXTRIN

5

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Stabilisierung und Dispergierung von Pflanzenölen, die mehrfach ungesättigte Fettsäurereste enthalten mittels γ -Cyclodextrin sowie die derart hergestellten Komplexe und ihre Verwendung.

Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide, die aus 6, 7 oder 8 $\alpha(1-4)$ -verknüpften Anhydroglukoseeinheiten aufgebaut sind.

15 Die beispielsweise durch enzymatische Stärkekonversion hergestellten α -, β - oder γ -Cyclodextrine unterscheiden sich in dem Durchmesser ihrer hydrophoben Kavität und eignen sich generell zum Einschluß zahlreicher lipophiler Substanzen.

20 Pflanzenöle bestehen überwiegend aus einfachen und gemischten Triacylglycerinen, aufgebaut aus mit Glycerin veresterten, gesättigten, einfach- oder mehrfach ungesättigten natürlichen Fettsäureresten mit Kettenlängen kleiner gleich 18 Kohlenstoffatome.

25

Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind wertvolle Substanzen, deren hauptflegende Eigenschaften in der Kosmetik genutzt werden (skin care). Darüberhinaus werden sie im Food-Bereich zur Versorgung mit essentiellen Fettsäuren eingesetzt.

30

Das Hauptproblem für die breitere Anwendung dieser Öle besteht in ihrer Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, Wärme und Mikroorganismen, insbesondere unter Lichteinwirkung, wobei Peroxide gebildet werden (Autoxidation des ungesättigten Fettsäurerestes). An der Stelle der C-C Doppelbindung findet eine Autoxidation statt, die primär zur Bildung von Peroxiden, dann

35

zu Aldehyden, Ketonen und Säuren führt. In Sekundär-Reaktionen treten Isomerisierungen und Polymerisationen ein.

5 Der Peroxidgehalt, ausgedrückt durch die Peroxidzahl (POZ), stellt das entscheidende Qualitätskriterium für Pflanzenöle dar. Öle mit hoher Peroxidzahl riechen ranzig und sind für An-
wendungen unbrauchbar. Die Peroxidzahl gibt Aufschluß über den fortschreitenden Oxidationsprozeß bzw. die Menge der Li-
pidperoxide. Farb- und Geruchsveränderung sind weitere Merkma-
10 le für eine Destabilisierung der Pflanzenöle.

Die durch eine Destabilisierung der ungesättigten Triacyl-
glycerine entstehenden Peroxide erhöhen das ungewünschte
toxische Potential der Formulierungen. Zudem werden eine Reihe
15 von kosmetisch erwünschten Effekten - durch die Destabilisie-
rung - reduziert bis eliminiert: Beispielhaft sei dazu
genannt:

20 Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie z.B. Linolsäure und
gamma-Linolensäure bewirken eine erhöhte Hautelastizität durch
Bildung von beweglichen und flexiblen Strukturen - mittels ih-
rer Ellenbogenkonfiguration (C-C-Doppelbindungen mit cis-Kon-
figuration) - in den Zellmembranen bzw. Hautlipiden. Durch ei-
nen hohen Anteil von mehrfach ungesättigten Fettsäuren wird
25 eine höhere Packungsdichte der Hautlipide erreicht, dies führt
zu einer Verstärkung der Barrierefunktion der Haut und dies
wiederum zu einem verminderten transepidermalen Wasserverlust.
Die Zellproliferation wird erhöht. Durch die Autoxidation wird
die Zahl der C-C-Doppelbindungen und damit der für die Beweg-
30 lichkeit und Flexibilität verantwortlichen Strukturen
erniedrigt.

Neben der kosmetischen Anwendung von ungesättigte Triacylgly-
cerine enthaltenden Ölen ist auch die topische oder orale Ap-
35 plikation als Arzneimittel oder als synthetisches Nahrungsmit-
tel zu nennen. Bestimmte ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Li-
nolsäure oder gamma-Linolensäure, sind für den

Säugetierorganismus absolut notwendig, also essentiell, weil sie von ihm nicht synthetisiert werden können und deshalb extern zugeführt werden müssen.

- 5 Folgende Maßnahmen sind aus dem Stand der Technik bekannt, um Pflanzenöle, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, mittels Cyclodextrin zu stabilisieren:

10 In CA:107:22242k wird ein Cholesterin-senkendes Lebensmittel beschrieben, in welchem γ -Linolensäure mit α -Cyclodextrin formuliert wird.

15 Aus CA: 107:133049x sind Milch oder Milchpulver bekannt, die β -Cyclodextrin-Komplexe von Triacylglycerinen mit einem Anteil von 70% γ -Linolensäure enthalten.

20 In CA:87:116647s werden Cyclodextrin-Einschluß-Verbindungen von α - und β -Cyclodextrin mit Mono-, Di- und Triacylglycerinen am Beispiel Soyabohnenöl beschrieben.

25 In CA:108:220598 wird nach Lagerung eines Triacylglycerin- β -Cyclodextrin-Komplexes bei 40°C für einen Monat eine Reduktion der Peroxid-Bildung gegenüber nicht komplexiertem Triacylglycerin um über 50% gefunden.

30 Das Chemical Abstract CA:108:192767y beschreibt die Stabilisierung von γ -Linolensäure in Nachtkerzenöl durch den Einschluß in β -Cyclodextrin.

35 In CA:113:217812 wird β -Cyclodextrin zur Verbesserung der Emulsionseigenschaften von Fettsäuren in hautkosmetischen Formulierungen eingesetzt.

In dem Chemical Abstract CA: 107:46327t werden therapeutische Getränke beschrieben, die einen β -Cyclodextrin-Komplex von γ -Linolensäure enthalten.

5 In Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 16 (1993), S. 339-354 wird die Stabilisierung von Leinsamenöl als α - und β -Cyclodextrin-Komplex gegenüber freiem Öl durch die Aufnahme von Sauerstoff in einer Warburg Appa-
10 tur nachgewiesen. Dort wird als besonders bevorzugt die Verwendung von α -Cyclodextrin offenbart. Auf S. 342, 3. Absatz von unten legen die Autoren nahe, daß die linearen Fettsäuren, sowohl frei als auch als Glycerinester, mit α -Cyclodextrin, dem Cyclodextrin mit der kleinsten Kavität, die stabilsten
15 Komplexe bilden.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches es ermöglicht, Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte
20 Fettsäuren gegenüber oxidativer Zersetzung zu stabilisieren.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches es ermöglicht, Pflanzenöle in wäßrigen Medien zu dispergieren.
25

Die Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren, bei dem Cyclodextrin mit Pflanzenöl gemischt wird und so ein CD/Pflanzenöl Komplex gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß γ -Cyclodextrin zum Komplexieren der Pflanzenöle eingesetzt wird.
30

Mittels des Einsatzes von γ -Cyclodextrin läßt sich eine bessere Stabilisierung der Pflanzenöle erlangen als durch Einsatz von α - oder β -Cyclodextrin.
35

In keinem Dokument des Standes der Technik wird die Verwendung von γ -Cyclodextrin zur Komplexierung, Dispergierung oder

Stabilisierung von Pflanzenölen beschrieben. Das Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 16 (1993), S. 339-354 legt, wie bereits ausgeführt, nahe, für solche Zwecke α -Cyclodextrin zu verwenden. Diese Lehre der bevorzugten Verwendung des Cyclodextrins mit der kleinsten Kavität führt den Fachmann eher von der erfindungsgemäßen Lehre, nämlich der Verwendung des Cyclodextrins mit der größten Kavität weg.

- 10 Durch den Einschluß der Pflanzenöle in γ -CD wird eine ausgezeichnete Dispergierung der Pflanzenöle in Wasser oder wäßrigen Lösungen ermöglicht.
- 15 Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren werden definiert durch den Gehalt an z.B. Linol- oder α - und γ - Linolensäure. Beispiele für solche Pflanzenöle sind: Weizenkeimöl, Borretschschöl, Nachtkerzenöl, Schwarze-Johannisbeer-Öl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Nußöle (Mandel, Erdnuß), Olivenöl.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Stabilisieren und Dispergieren von Pflanzenölen mit einem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren > 50%.

25 Die Zusammensetzung der Fettsäuren der Triacylglycerine läßt sich in bekannter Weise durch Analyse der entsprechenden Methyl ester durch Gaschromatographie bestimmen.

30 Die Pflanzenöle werden in an sich bekannter Art, beispielsweise durch Pressung, Destillation oder Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel gewonnen. Typische Fettsäureprofile sind in folgender Tabelle ersichtlich:

35

Tabelle 1:

	Fettsäure	Nachtkerzenöl	Borretschöl	Schwarze- Johannisbeeröl
5	Palmitinsäure	6 - 10 %	9 - 13 %	6 %
	Stearinsäure	1.5 - 3.5 %	3 - 5 %	1 %
	Ölsäure	6 - 12 %	15 - 17 %	10 - 12 %
	Linolsäure	74.2%	40.4%	48 %
10	Linolensäure	8 - 12 %	19 - 25 %	30 %
	andere	< 1 %	< 4 %	<3 %

Es zeigte sich überraschend, daß sich Pflanzenöle hervorragend
 15 durch die Komplexierung mit γ -Cyclodextrin stabilisieren und
 auch dispergieren lassen. Im Vergleich mit α - und β -Cyclodex-
 trin wurde eine deutlich höhere Stabilisierung der ungesättig-
 ten Verbindungen gefunden. Die Peroxidzahlen der γ -CD-Formu-
 20 lierung lagen nach Lagerung an Luftsauerstoff (Beispiel 3) un-
 ter denen, die bei α - und β -CD erreicht wurden.

Die Erfindung betrifft somit auch Komplexe von Pflanzenölen
 mit einem hohen Anteil Triacylglycerin enthaltend mehrfach un-
 25 gesättigte Fettsäuren mit γ -CD.

Durch die Komplexierung der Pflanzenöle mit γ -CD werden uner-
 wartet stabile Dispersionen in wäßrigen Systemen erhalten. Die
 30 bevorzugte Teilchengröße der Komplexe beträgt ca. 10 - 100 μ m.

Bei diesen Dispersionen ist das Öl-zu-Wasser Verhältnis vor-
 zugsweise kleiner 1 (Öl-in-Wasser-Emulsion).

35 Die Erfindung betrifft somit auch Öl-in-Wasser-Emulsionen von
 Pflanzenöl/ γ -CD Komplexen in wäßrigen Systemen.

Die Komplexe der Pflanzenöle mit γ -CD können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Dies kann z.B. aus Lösung, aus Suspension mit der Pastenmethode oder Knetmethode (Cyclodextrin Technology; J. Szejtli, Kluwer Academic Publishers, 5 1988, S. 87-90) geschehen.

Als vorteilhaft hat sich die Herstellung aus konzentrierten, wäßrigen γ -CD-Lösungen erwiesen. Dazu wird das Pflanzenöl der 10 wäßrigen γ -CD Lösung zugesetzt. Die CD-Konzentration der wäßrigen Lösung (vor Zusatz von Pflanzenöl) liegt vorzugsweise zwischen 5 - 50 Gewichts-%. Besonders bevorzugt ist eine CD-Konzentration von 20- 50 Gew.-%.

15 Das Gewichts-Verhältnis Pflanzenöl zu CD liegt vorzugsweise zwischen 1 : 20 und 1 : 0,3, besonders bevorzugt zwischen 1 : 10 und 1 : 0,5.

20 Pflanzenöl und γ -CD/ γ -CD-Lösung werden portionsweise oder kontinuierlich vermischt.

Die Ansätze werden intensiv vermischt, d.h. je nach Konsistenz intensiv gerührt oder geknetet.

25 Dies geschieht vorzugsweise in einem Temperaturbereich von oberhalb des Gefrierpunktes bis 80°C. Besonders bevorzugt wird bei 20 - 60 °C, insbesondere bei etwa 30 - 50 °C gearbeitet. Die Mischdauer hängt von der Temperatur ab und liegt vorzugsweise zwischen einer Stunde und einigen Tagen. In der Regel 30 ist eine Mischzeit von 10 bis 30 Stunden ausreichend.

Die Komplexierung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck.

35 Bevorzugt findet die Komplexierung unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) statt.

Die schlecht wasserlöslichen Komplexe können direkt in Form der Reaktionsmischung verwendet werden. Sie können aber auch durch Filtration, Zentrifugation, Trocknung, Mahlen, Sieben, Sichten, Granulieren, Tablettieren entsprechend der jeweils
5 üblichen Vorgehensweise isoliert und aufbereitet werden.

Je nach Einsatzzweck z.B. in kosmetischen Formulierungen können noch weitere Substanzen den γ -Cyclodextrin-Komplexen zugesetzt werden. So können z.B. Tenside, waschaktive, pflegende,
10 selbstbräunende Zusätze, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren, Duftstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien, Vitamine, UV-Filter, Silikonöle zugesetzt werden. Das Zusetzen der Substanzen kann während des
15 Komplexierens oder danach erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt das Zusetzen im Anschluß an das Komplexieren.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Komplexe von Pflanzenölen mit Triacylglycerinen, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, führt zu homogenen kosmetischen bzw. pharmazeuti-
20 schen Zubereitungen vom Typ der O/W-Emulsionen, die über lange Zeit lagerstabil sind, sich nicht entmischen und eine vorteilhaft hohe und dabei konstante Viskosität aufweisen.
25

Die erfindungsgemäßen Komplexe bzw. Dispersionen lassen sich beispielsweise in kosmetischen Zubereitungen von Badepräparaten (Salz, Dusch- u. Schaumbäder), kosmetischen Dispersionen
30 (Cremes, Masken, Emulsionen, Puder, Deodorante), Dekorativer Kosmetik (Make-up, Puder, Lippenstiftmassen), Sonnenschutzpräparaten, Haarpflegemitteln (Shampoo, Spülung, Packung), Repellentien oder Seifen verwenden.

35 Fig.1 zeigt in Kurve 1 die Peroxidzahl des γ -Cyclodextrin Komplexes aus Bsp. 5a. In Kurve 2 wird die Zunahme der Peroxidzahl der Stärkeverreibung nach Bsp. 5b dargestellt.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

5 **Beispiel 1:** Komplexierung von Nachtkerzenöl mit α -, β -, γ -CD

10 a) 69,5 g α -CD wurden mit 162 ml dest. Wasser verrührt, auf 95°C aufgeheizt und unter Stickstoff auf 45°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 20.0 g Nachtkerzenöl (POZ = 2,9) zugegeben und der Ansatz 24h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Komplex abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

15 b) 81,1 g β -CD wurden mit 189 ml dest. Wasser verrührt, auf 95°C aufgeheizt und unter Stickstoff auf 45°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 20,0 g Nachtkerzenöl (POZ = 2,9) zugegeben und der Ansatz 24h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Komplex durch Gefriertrocknung isoliert.
20

c) 833.8 g γ -CD wurden in einem thermostatisierten Planschliffgefäß mit 1945 ml dest. Wasser verrührt, auf 90°C aufgeheizt und unter Stickstoff auf 45°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 180.0 g Nachtkerzenöl (POZ = 2.9) zugegeben und der Ansatz 30h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Komplex abgesaugt und im Vakuum getrocknet.
25

30 Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Komplexe gemäß Beispiel 1.

Tab. 2:

5	Komplex	Ausb. [g]	Ölgehalt [%]	POZ direkt nach Komplexierung	Trockenverlust [%]
	1a)	40.5	36.3	3.1	3.4
	1b)	102.7	20.0	4.2	11.2
10	1c)	802.1	22.6	3.7	10.5

Beispiel 2: Bestimmung der Peroxidzahl des in Cyclodextrine eingeschlossenen Öls

15 Zur Dekomplexierung wurden je 5 g-10 g Nachtkerzenöl-Cyclodextrin-Komplex (aus Bsp 1a-c) in einem Gemisch aus 90 ml Methanol und 60 ml Petrolether eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das ungelöste Cyclodextrin wurde durch Filtration abgetrennt und das freie Öl durch Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum bei max. 30°C isoliert. Mit dem so erhaltenen
20 Öl wurde eine Bestimmung der Peroxidzahl nach DAB 10 durch iodometrische Titration durchgeführt.

Beispiel 3: Bestimmung der Lagerstabilität von Nachtkerzenöl
25 als α -, β -, γ -CD-Komplex

Jeweils 50 g der Komplexe (nach Beispiel 1a-c) von Nachtkerzenöl mit α -, β -, γ -CD wurden in flache Petrischalen gefüllt und bei Raumtemperatur bei Tageslicht (Fensterbank) gelagert.
30 Durch Umrühren wurden die Proben vor Messung der Peroxidzahlen (analog Beispiel 2) des eingeschlossenen Öls homogenisiert, da an der Oberfläche eine verstärkte Oxidation (Gelbfärbung) stattfindet. In Tabelle 3 und 4 sind die Peroxidzahlen, Aussehen und Geruch nach verschiedenen Lagerzeiten aufgeführt. Der
35 stabilisierende Effekt, erkennbar an der niedrigen Peroxidzahl, am geringen Geruch und der fehlenden Färbung ist beim γ -CD-Komplex am stärksten ausgeprägt.

Tab. 3: Lagerung 22 Tage

	Komplex	POZ	Aussehen	Geruch
5	1a)	115	fast weiß	leicht ranzig
	1b)	209	gelb	deutlich ranzig
	1c)	83	weiß	geruchsneutral

10

Tab. 4: Lagerung 38 Tage

	Komplex	POZ	Aussehen	Geruch
15	1a)	159	gelblich	ranzig
	1b)	251	stark gelb	stark ranzig
	1c)	113	weiß	fast geruchsneutral

20

Beispiel 4: Komplexierung von Weizenkeimöl mit γ -CD

657.9 g trockenes γ -CD wurden bei 40°C in 3000 ml dest. Wasser gelöst. Anschließend wurden innerhalb von 50 min. 355 g Weizenkeimöl portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde 8h bei 40°C und 64h bei 25°C weitergerührt. Danach wurde der entstandene Komplex abfiltriert und das Produkt bei 35°C im Vakuum getrocknet.

30

Beispiel 5: Vergleich eines γ -CD-Komplexes mit einer Stärkeverreibung von Nachtkerzenöl

35

5a: 100 g γ -CD wurden bei 50°C in 200 ml dest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 g Nachtkerzenöl wurde die

Reaktionsmischung 16 h gerührt und die Mischung gefriergetrocknet. Ausbeute: 102 g mit einem Ölgehalt von 5%.

5 5b: 100 g Kartoffelstärke wurden in einer Reibschale intensiv mit 5 g Nachtkerzenöl verrieben, bis ein homogenes Pulver mit einem Ölgehalt von ca. 5% erhalten wurde.

10 Je 50 g des γ -CD-Komplexes (5a) und der Stärkeverreibung (5b) wurden in Petrischalen gefüllt und in einem Trockenschrank bei 37°C gelagert. In zeitlichen Abständen von wenigen Tagen bis Wochen wurden Proben von ca. 10 g der Substanzen 5a und 5b gezogen und die Peroxidzahl des Nachtkerzenöls, wie in Beispiel 2 beschrieben, bestimmt.

15 Wie in Fig. 1 ersichtlich, ist beim Einschluß in γ -Cyclodextrin eine sehr gute Stabilisierung des Öls über einen Zeitraum von mehreren Wochen erreicht worden, während im Vergleich bei der Stärkeverreibung die Autoxidation des Öls mit zunehmender Zeit voranschreitet.

20

Beispiel 6: Komplexierung von Borretschöl mit γ -CD

25 Eine Lösung von 80.0 g γ -CD in 200 ml dest. Wasser wurde bei 40°C innerhalb von 2-3 min. mit 17.3 g Borretschöl versetzt. Nach innigem Vermengen mit einem Dispergiergerät (Ultra-Turrax) für 30 Minuten wurde die Mischung 24h bei 40°C und danach 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Komplex abfiltriert. Die Ausbeute betrug 81.7 g mit einem Feuchtegehalt von 6.5%. Der Ölgehalt belief sich auf 19.4%, bezogen auf
30 Trockensubstanz.

Beispiel 7: Komplexierung von Schwarzem Johannisbeeröl mit γ -CD

35

104.3 g γ -CD wurden unter Erhitzen auf 95°C in 130 ml dest. Wasser gelöst und unter Stickstoffzufuhr auf 40°C abgekühlt.

Bei dieser Temperatur wurden 22.5 g Schwarzes Johannisbeeröl zugegeben und der pastöse Ansatz 20 h in einem Planetenmischer geknetet. Die Paste wurde in einem Vakuumtrockenofen bei 35°C bei einem Druck von 1- 3 mm Hg getrocknet. Der getrocknete
 5 Komplex wurde anschließend in einem Labormixer zerkleinert und mit einem Sieb der Maschenweite 200 µm gesiebt. Die Ausbeute betrug 118 g mit einer POZ von 7.4. Nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur konnte noch kein ranziger Geruch festgestellt werden.

10

Beispiel 8: Ölschaumbad mit Weizenkeimöl

	Wasser	53g
15	γ-Cyclodextrin	16g
	Weizenkeimöl	6g
	Kokosfettalkoholethersulfat	23g
	Methylparaben	0,1g
20	Parfümöl	1,9 g

Herstellung:

In die wäßrige Lösung von γ-Cyclodextrin wird unter N₂-Spülung bei 30°C das Weizenkeimöl eingerührt. Nach einer Rührzeit von
 25 3h werden der Reihe nach die weiteren Komponenten zugemischt und 2h weitergerührt.

Beispiel 9: Feuchtigkeitslotion mit Nachtkerzenöl

30	Wasser	62g
	γ-Cyclodextrin	14g
	Nachtkerzenöl	3g
	Siloxane Polyclycoside	13g
	Isooctadecyl Isononanoate	2g
35	Vaseline	2g
	Laureth	3g
	Methylparaben	0,1g
	Parfümöl	0,9g

Herstellung:

In die wäßrige Lösung von γ -Cyclodextrin wird unter N_2 -Spülung bei Raumtemperatur das Nachtkerzenöl eingerührt. Nach einer
5 Rührzeit von 5h werden der Reihe nach die weiteren Komponenten zugemischt und 2h weitergerührt.

**Beispiel 10: Haar-Shampoo mit pflegender, konditionierender
10 Eigenschaft**

	Wasser	52g
	γ -Cyclodextrin	8g
15	Schwarzes Johannisbeerkrautöl	2g
	Natriumlaurylsulfat	19g
	Cocoamidopropyl Betaine	10g
	Dimethicone DM 350	2g
	Cocamide MEA	6g
20	Parfümöl	1g

Herstellung:

In die wäßrige Lösung von gamma-Cyclodextrin wird unter N_2 -Spülung bei Raumtemperatur das Johannisbeerkrautöl einge-
25 rührt. Nach einer Rührzeit von 3h werden der Reihe nach die weiteren Komponenten zugemischt und 80 min weitergerührt.

Beispiel 11: Badesalz, rückfettend, pflegend

30	Natriumlaurylsulfat	20g
	Natriumsesquicarbonat	40g
	γ -Cyclodextrin-Komplex	
	mit Nachtkerzenöl nach Beispiel 1c	40g

35

Die genannten Komponenten werden in einer Kugelmühle 30 Minuten homogenisiert.

Beispiel 12: Komplexierung von Sonnenblumenöl mit α -CD

5 In einem 1000 ml Glas-Kolben werden 120 g α -Cyclodextrin in 650 ml Wasser gelöst und 220 g Sonnenblumenöl zugegeben. Mit einem KPG-Rührer wird die Mischung bei 40°C für 24 Stunden gerührt. Es entsteht eine sehr feine Dispersion des Öls in Wasser.

10 Beobachtung: Die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter: 10 upm; Spindel S2 , Viskosität 310mPas) der Emulsion bleibt bei Lagerung bei 25°C über 5 Tage gleich.

Nach ca. 14 Tagen ist eine Separation der Phasen zu beobachten.

15

Beispiel 13: Komplexierung von Sonnenblumenöl mit β -CD

Ausführung wie Beispiel 12, nur mit 120 g β -Cyclodextrin.

20 Beobachtung: Zu Beginn entsteht eine feine Dispersion Öl-in-Wasser. Die Viskosität (Brookfield, wie 1a) nimmt im Laufe von 14 Tagen nur leicht von 100mPas auf 500 mPas zu.

25 Beispiel 14: Komplexierung von Sonnenblumenöl mit γ -CD

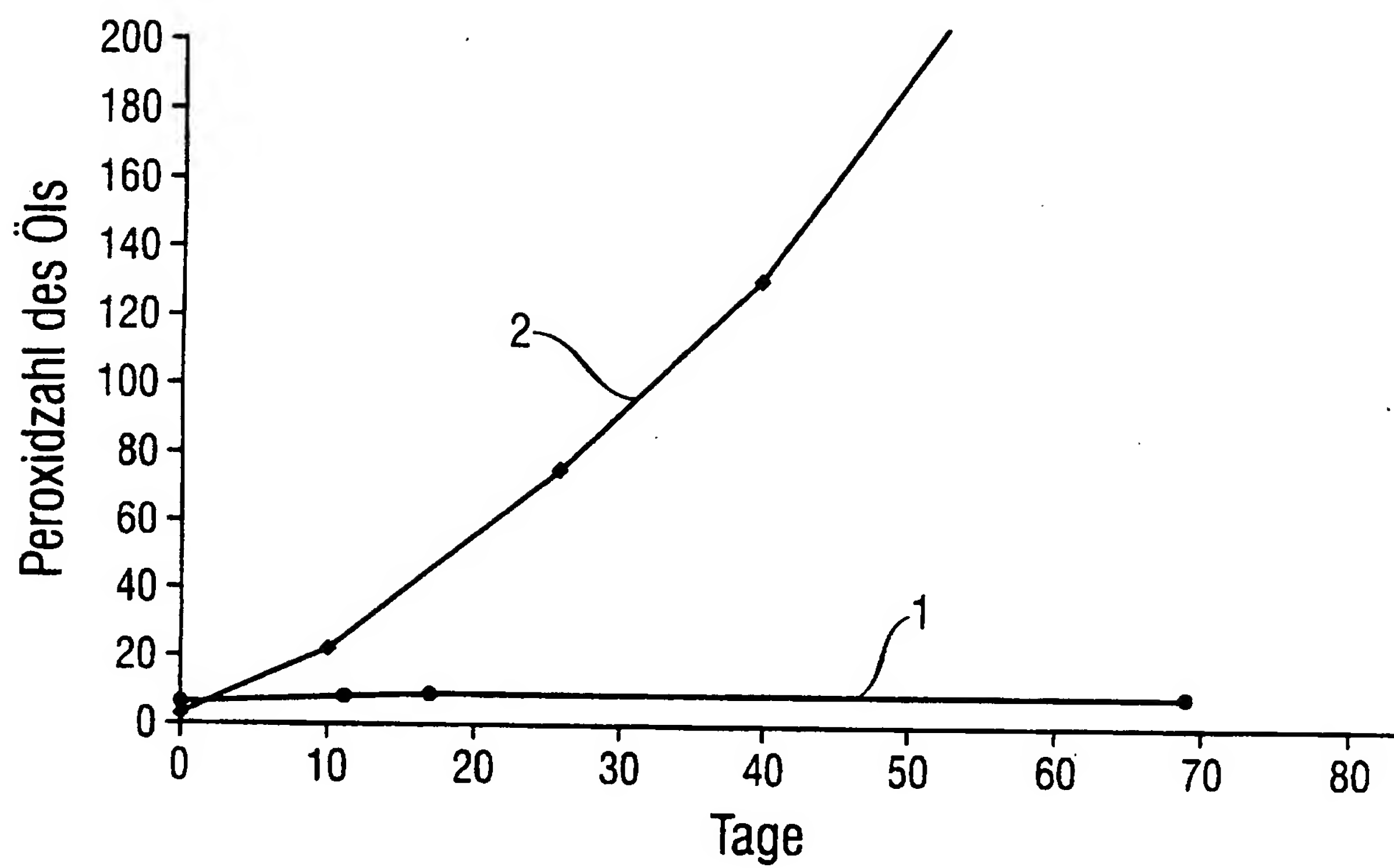
Ausführung wie Beispiel 12, nur mit 120 g γ -Cyclodextrin.

30 Beobachtung: Es entsteht eine stabile Öl-in-Wasser Emulsion. Die Viskosität (Anfangswert: 350 mPas) steigt im Verlauf von 14 Tagen bis zu einer cremeartigen Konsistenz stark an (Viskosität: 25000 mPas). Auch nach 4 Wochen wird keine Phasenseparation beobachtet.

35

Ansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren, bei dem Cyclodextrin mit Pflanzenöl gemischt wird und so ein CD/Pflanzenöl Komplex gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß γ -Cyclodextrin zum Komplexieren der Pflanzenöle eingesetzt wird.
2. Verfahren zum Dispergieren von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren in einem wäßrigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenöl in Form eines γ -Cyclodextrin/Pflanzenöl Komplexes eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die CD-Konzentration der wäßrigen Lösung vor Zusatz von Pflanzenöl zwischen 5 und 50 Gewichts-% liegt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die CD-Konzentration zwischen 20 und 50 Gew.% liegt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts-Verhältnis Pflanzenöl zu CD zwischen 1 : 20 und 1 : 0,3 liegt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts-Verhältnis Pflanzenöl zu CD zwischen 1 : 10 und 1 : 0,5 liegt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexbildung im Temperaturbereich von oberhalb des Gefrierpunktes bis 80°C durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischdauer zwischen einer Stunde und einigen Tagen liegt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexierung unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) stattfindet.
10. Komplexe von γ -CD mit Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren.

**Fig. 1**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 97/01581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11B5/00 C08B37/00 A61K7/00 A61K47/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11B C08B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHEMISTRY, vol. 25, no. 1, 1996, DORDRECHT, NL, pages 213-216, XP002036271 M. REGIERT ET AL.: "Application of gamma-cyclodextrin for the stabilization and/or dispersion of vegetable oils containing triglycerides of polyunsaturated acids" see the whole document --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1997

Date of mailing of the international search report

07.08.97

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 97/01581

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 470 452 A (STAROIL LTD) 12 February 1992 see column 1, line 1 - line 7 see column 2, line 17 - line 52 see column 3, line 5 - line 23 see column 3, line 36 - line 49 see example 7 see claims 1-10,12,14,18,19 ---	1-8,10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 95-317436 XP002036274 & JP 07 215 911 A (ENSUIKO SUGAR REFINING CO LTD) , 15 August 1995 see abstract	1,10
X	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 11, 26 December 1995 & JP 07 215911 A (ENSUIKO SUGAR REFINING CO LTD), 15 August 1995, see abstract ---	1,10
X	YUKAGAKU - JOURNAL OF THE JAPAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 41, no. 3, 1992, JP, pages 203-206, XP002036272 K. ASAKURA ET AL. : "Affinity of cyclodextrins to hydroperoxides" see page 203, column 2, paragraph 2 - page 204, column 2, paragraph 3 ---	1,10
X	US 4 803 077 A (MITSUHASHI MASAKAZU ET AL) 7 February 1989 see column 1, line 55 - column 2, line 4 see example 6 ---	1,10
X	US 4 533 637 A (YAMANE ISAO ET AL) 6 August 1985 see claims 1-4,6-9 ---	1,5,6,10
A	COLLOIDS AND SURFACES A, vol. 97, no. 3, 1995, AMSTERDAM, NL, pages 263-269, XP002036273 R. BRU ET AL.: "Aggregation of polyunsaturated fatty acids in the presence of cyclodextrins" see page 267, column 2, paragraph 4 - page 268, column 1, paragraph 3 ---	1,10

-/--

1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No
PCT/EP 97/01581

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 392 608 A (PROCTER & GAMBLE) 17 October 1990 see page 3, line 39 - line 42 see page 6, line 56 see page 7, line 40 - page 8, line 17 see claims 1,9 ---	1,10
A	FR 2 596 617 A (ORSTOM) 9 October 1987 see page 3, line 24 - line 27 see claims 1,2,4,7 ---	1,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8751 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 87-359752 XP002036275 & JP 62 263 143 A (KAO CORP) , 16 November 1987 see abstract -----	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 97/01581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0470452 A	12-02-92	IT 1243192 B AT 128988 T CA 2047884 A DE 69113713 D DE 69113713 T ES 2079526 T JP 7002662 A US 5189149 A	24-05-94 15-10-95 10-02-92 16-11-95 21-03-96 16-01-96 06-01-95 23-02-93
US 4803077 A	07-02-89	JP 8026346 B JP 63022899 A AU 603113 B AU 7520987 A CA 1295249 A DE 3784392 A EP 0252760 A KR 9512612 B	13-03-96 30-01-88 08-11-90 14-01-88 04-02-92 08-04-93 13-01-88 19-10-95
US 4533637 A	06-08-85	JP 1703020 C JP 57194787 A JP 63018465 B AU 8417282 A EP 0066284 A	14-10-92 30-11-82 19-04-88 02-12-82 08-12-82
EP 0392608 A	17-10-90	US 5102564 A US 5094761 A AT 127152 T AT 124422 T AU 642867 B AU 5317490 A CA 2013487 A CN 1046574 A DE 69020408 D DE 69020408 T DE 69021920 D DE 69021920 T EP 0392606 A ES 2076290 T ES 2073507 T JP 3019978 A	07-04-92 10-03-92 15-09-95 15-07-95 04-11-93 18-10-90 12-10-90 31-10-90 03-08-95 04-01-96 05-10-95 02-05-96 17-10-90 01-11-95 16-08-95 29-01-91

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 97/01581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0392608 A		PT 93730 B	30-08-95
		PT 93758 B	30-08-95
		US 5234610 A	10-08-93
		AT 107351 T	15-07-94
		CA 2013486 A	12-10-90
		DE 69009833 D	21-07-94
		DE 69009833 T	27-10-94
		EP 0392607 A	17-10-90
		ES 2055298 T	16-08-94
		IE 63503 B	03-05-95
		JP 3014679 A	23-01-91
		PT 93731 B	30-08-96
		AU 642866 B	04-11-93
		AU 5317290 A	12-09-91
		CA 2013485 A,C	06-09-91
		CN 1054605 A	18-09-91
		JP 3259986 A	20-11-91
		US 5552378 A	03-09-96
		US 5580851 A	03-12-96
		US 5635238 A	03-06-97
		US 5571782 A	05-11-96
		US 5543157 A	06-08-96
FR 2596617 A	09-10-87	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11B5/00 C08B37/00 A61K7/00 A61K47/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11B C08B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHEMISTRY, Bd. 25, Nr. 1, 1996, DORDRECHT, NL, Seiten 213-216, XP002036271 M. REGIERT ET AL.: "Application of gamma-cyclodextrin for the stabilization and/or dispersion of vegetable oils containing triglycerides of polyunsaturated acids" siehe das ganze Dokument --- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07.08.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dekeirel, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 470 452 A (STAROIL LTD) 12.Februar 1992 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 7 siehe Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 52 siehe Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 23 siehe Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 49 siehe Beispiel 7 siehe Ansprüche 1-10,12,14,18,19 ---	1-8,10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 95-317436 XP002036274 & JP 07 215 911 A (ENSUIKO SUGAR REFINING CO LTD), 15.August 1995 siehe Zusammenfassung	1,10
X	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 11, 26.Dezember 1995 & JP 07 215911 A (ENSUIKO SUGAR REFINING CO LTD), 15.August 1995, siehe Zusammenfassung ---	1,10
X	YUKAGAKU - JOURNAL OF THE JAPAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, Bd. 41, Nr. 3, 1992, JP, Seiten 203-206, XP002036272 K. ASAKURA ET AL. : "Affinity of cyclodextrins to hydroperoxides" siehe Seite 203, Spalte 2, Absatz 2 - Seite 204, Spalte 2, Absatz 3 ---	1,10
X	US 4 803 077 A (MITSUHASHI MASAKAZU ET AL) 7.Februar 1989 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 4 siehe Beispiel 6 ---	1,10
X	US 4 533 637 A (YAMANE ISAO ET AL) 6.August 1985 siehe Ansprüche 1-4,6-9 ---	1,5,6,10
A	COLLOIDS AND SURFACES A, Bd. 97, Nr. 3, 1995, AMSTERDAM, NL, Seiten 263-269, XP002036273 R. BRU ET AL.: "Aggregation of polyunsaturated fatty acids in the presence of cyclodextrins" siehe Seite 267, Spalte 2, Absatz 4 - Seite 268, Spalte 1, Absatz 3 ---	1,10

	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 392 608 A (PROCTER & GAMBLE) 17.Oktober 1990 siehe Seite 3, Zeile 39 - Zeile 42 siehe Seite 6, Zeile 56 siehe Seite 7, Zeile 40 - Seite 8, Zeile 17 siehe Ansprüche 1,9 ---	1,10
A	FR 2 596 617 A (ORSTOM) 9.Oktober 1987 siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 27 siehe Ansprüche 1,2,4,7 ---	1,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8751 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 87-359752 XP002036275 & JP 62 263 143 A (KAO CORP) , 16.November 1987 siehe Zusammenfassung -----	1,10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0470452 A	12-02-92	IT 1243192 B	24-05-94
		AT 128988 T	15-10-95
		CA 2047884 A	10-02-92
		DE 69113713 D	16-11-95
		DE 69113713 T	21-03-96
		ES 2079526 T	16-01-96
		JP 7002662 A	06-01-95
		US 5189149 A	23-02-93
US 4803077 A	07-02-89	JP 8026346 B	13-03-96
		JP 63022899 A	30-01-88
		AU 603113 B	08-11-90
		AU 7520987 A	14-01-88
		CA 1295249 A	04-02-92
		DE 3784392 A	08-04-93
		EP 0252760 A	13-01-88
		KR 9512612 B	19-10-95
US 4533637 A	06-08-85	JP 1703020 C	14-10-92
		JP 57194787 A	30-11-82
		JP 63018465 B	19-04-88
		AU 8417282 A	02-12-82
		EP 0066284 A	08-12-82
EP 0392608 A	17-10-90	US 5102564 A	07-04-92
		US 5094761 A	10-03-92
		AT 127152 T	15-09-95
		AT 124422 T	15-07-95
		AU 642867 B	04-11-93
		AU 5317490 A	18-10-90
		CA 2013487 A	12-10-90
		CN 1046574 A	31-10-90
		DE 69020408 D	03-08-95
		DE 69020408 T	04-01-96
		DE 69021920 D	05-10-95
		DE 69021920 T	02-05-96
		EP 0392606 A	17-10-90
		ES 2076290 T	01-11-95
		ES 2073507 T	16-08-95
		JP 3019978 A	29-01-91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0392608 A		PT 93730 B	30-08-96
		PT 93758 B	30-08-96
		US 5234610 A	10-08-93
		AT 107351 T	15-07-94
		CA 2013486 A	12-10-90
		DE 69009833 D	21-07-94
		DE 69009833 T	27-10-94
		EP 0392607 A	17-10-90
		ES 2055298 T	16-08-94
		IE 63503 B	03-05-95
		JP 3014679 A	23-01-91
		PT 93731 B	30-08-96
		AU 642866 B	04-11-93
		AU 5317290 A	12-09-91
		CA 2013485 A,C	06-09-91
		CN 1054605 A	18-09-91
		JP 3259986 A	20-11-91
		US 5552378 A	03-09-96
		US 5580851 A	03-12-96
		US 5635238 A	03-06-97
		US 5571782 A	05-11-96
		US 5543157 A	06-08-96

FR 2596617 A	09-10-87	KEINE	

4
5
6

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100